

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

افسانه سادات لاریمی<sup>۱</sup>، علی اکبر اصغری نژاد<sup>۲</sup>

### چکیده

در سال های اخیر به دلیل درک این حقیقت که نفت خام محدود است و با انتشار گازهای گلخانه ای و گازهای خطرناک سلامتی انسان به خطر می افتد، مجدداً استفاده از روغن گیاهی به عنوان سوخت در موتور اشتعال تراکمی مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، مروری بر ساخت و مطالعه واکنش نانوکاتالیست های ناهمگن اصلاح شده برای تولید بیودیزل به روش تبادل استری شدن با استفاده از روغن های دورریز به عنوان سوخت جایگزین گازوییل فسیلی می باشد. بر این اساس، در مقاله حاضر ابتدا تاریخچه تولید بیودیزل بیان می شود و در ادامه فرایندها و روش های تولید بیودیزل معرفی خواهند شد. در انتها کاتالیست های همگن و ناهمگن مورد استفاده در تولید بیودیزل بررسی می شوند و مزایا و معایب هر یک برشمرده خواهند شد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲ / ۰۳ / ۲۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲ / ۰۴ / ۱۹

کلمات کلیدی:

بیودیزل

سوخت جایگزین

تبادل استری شدن

کاتالیست همگن

نانوکاتالیست ناهمگن

روغن دورریز

alarimi@nri.ac.ir

۱. استادیار، مهندسی شیمی، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو

۲. استادیار، شیمی تجزیه، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو

## 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 قرار گرفته 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 با ارزش 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 گازویلی 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، گرانبوی بالای روغن و فراریت کم آن بود که باعث عدم آتش‌گیری آن می‌شد. 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<sup>۳</sup> این روغن بسیار بیشتر از روغنهای فسیلی است که باعث تأخیر در احتراق می‌شود. هم چنین گزارش‌هایی وجود دارد که آکروئین<sup>۴</sup> 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.

<sup>3</sup> Cetane Number

<sup>4</sup> Acrolein

بیودیزل یک نوع سوخت زیستی است که از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آید و می‌توان آن را به عنوان جایگزین سوخت فسیلی در موتورهای گازویلی 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 نظر گرفته 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 می‌آید؛ لذا نام زیست شیمیایی گازوییل عموماً به صورت FAME<sup>5</sup> و یا FAEE<sup>6</sup> بیان می‌شود [۳].

تبادل استری شدن روغن گیاهی در سال ۱۸۵۳ توسط دافی و جی پاتریک انجام گردید و سال‌های بسیاری پس از آن نخستین موتور گازویلی اختراع شد. رودولف دیزل مخترع موتور اشتعال تراکمی نخستین موتور خود را در ۱۰ اوت سال ۱۸۹۳ در آلمان ارائه نمود که از یک استوانه آهنی سه فوتی که چرخ 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 گازویلی پالایش گردید؛ به نحوی که سوخت‌های نفتی نسبت به سوخت‌های زیست توده‌ای ارزان تر تولید می‌شدند. از این رو روغن گیاهی به عنوان منبع سوخت به کار نمی‌رفت 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 گرانیوی 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 قرار گرفته است. به هر حال به دلیل گرانیوی زیاد و فراربت کم، مشکلات مختلفی از قبیل ته نشین شدن و کک گرفتن در محل تزریق ایجاد شد؛ لذا جهت کاهش گرانیوی 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 گرانیوی 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 گرانیوی، انجام فرایند شیمیایی روی روغن یعنی تبادل استری شدن باشد، فرایندی که در طی آن تری گلیسیرید 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 قرار گرفته است [۴، ۵].

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

<sup>5</sup> Fatty acid methyl ester

<sup>6</sup> Fatty acid ethyl ester

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.



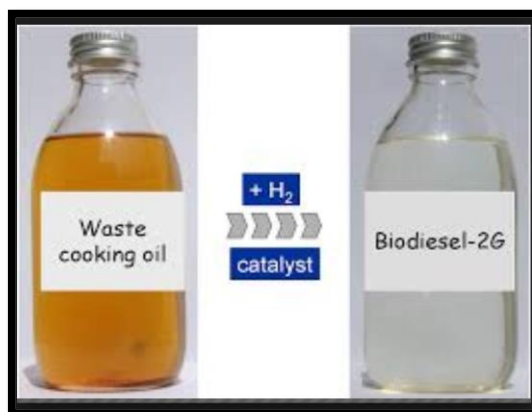
(ب)



(الف)



(د)

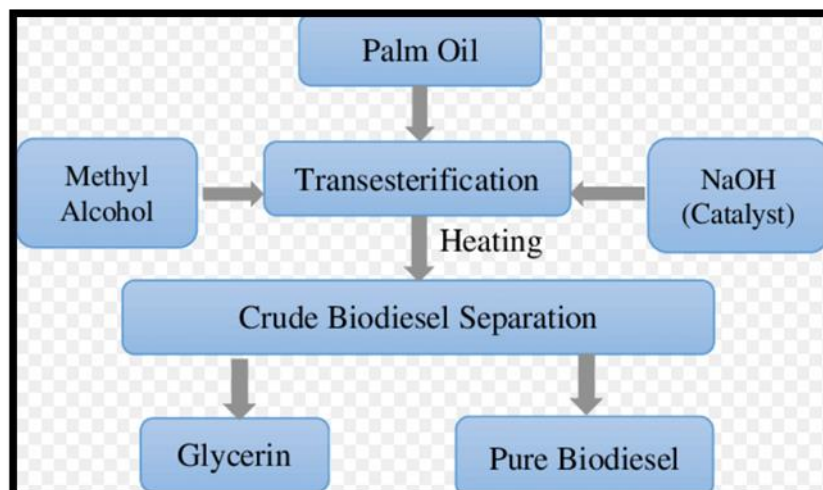


(ج)

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



شکل ۲. بیودیزل از روغن ماهی



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 تری‌گلیسرید و مقدار کمی مونو و دی‌گلیسرید می‌باشند. گلیسریدها از استر سه اسید چرب تشکیل شده‌اند. هنگامی که سه اسید چرب یکسان هستند، محصول نیز تری‌گلیسرید 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. تری‌گلیسریدهای 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 گازوئیل‌های نفتی تشکیل شده‌اند [۶].

روغن، استر و گازوئیل 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 گازوئیل نفتی در جدول ۱ آمده است.

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

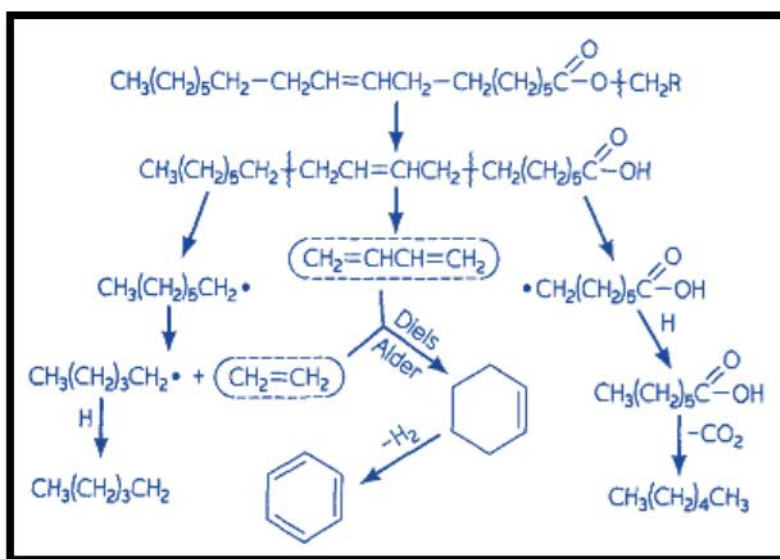
ساختار شیمیایی مونو گلیسرید	ساختار شیمیایی دی گلیسرید	ساختار شیمیایی چربی و روغن	ساختار شیمیایی استر (زیست گازوئیل)	ساختار شیمیایی گازوئیل
				C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>

## ۲. فرایندها و روش‌های تولید بیودیزل

تلاش‌های قابل توجهی برای توسعه مشتقات روغن گیاهی برای بهبود خواص و عملکرد سوخت‌های گازویلی با پایه هیدروکربنی انجام شده است. اشکال با جایگزینی تری‌گلیسیریدها بجای سوخت گازویلی بیشتر به خاطر گرانبودی 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، گرمکافت 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.



شکل ۴. واکنش آذرکافت یا شکست حرارتی روغن گیاهی [۷]

### ب) رقیق سازی

در این روش روغن گیاهی به وسیله گازوییل نفتی رقیق می‌شود. کاتریبلار 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 گازویلی وجود نداشت، اما ترکیب ۲۰٪ روغن گیاهی و ۸۰٪ گازوییل سوختی موفقیت‌آمیز بود. بعضی از آزمایش‌های کوچک نیز تا نسبت ۵۰٪-۵۰٪ نیز موفقیت‌آمیز گزارش شده‌اند [۴].

### ج) میکروامولسیون

میکروامولسیون به پراکندگی تعادلی کلئیدی سیالی با ساختار میکرو که در ابعاد میکرو و قابل امتزاج 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 ۲-۱ اکتان تهیه می‌شود.

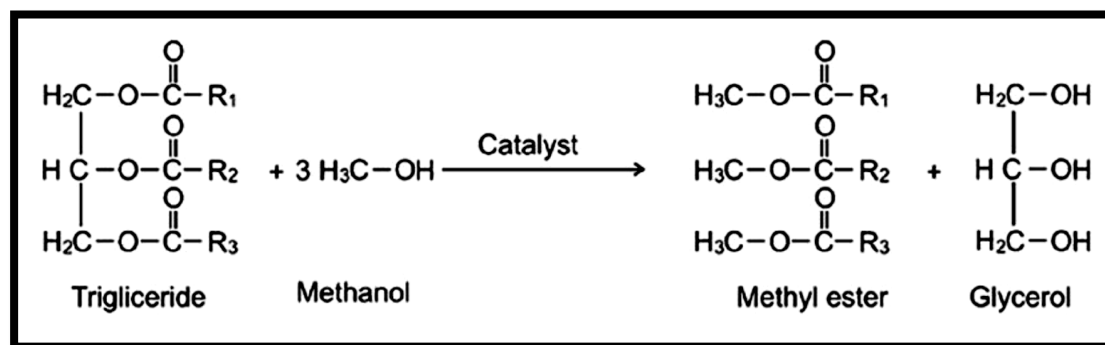
### د) واکنش تبادل استری شدن

واکنش تبادل استری شدن به واکنش چربی و یا روغن گیاهی برای تشکیل استر و گلیسرول (گلیسرین) 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

واکنش تعادلی به سمت تولید محصول بیشتر استفاده می‌شود. واکنش تبادل استری شدن یک واکنش بسیار پر استفاده 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 قرار گرفته است.

واکنش تبادل استری شدن یک روش شیمیایی است که در آن تری‌گلیسیرید تبدیل به دی‌گلیسیرید و سپس دی‌گلیسیرید 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 گلیسرین تشکیل می‌شوند، در حالی که همراه با کاتالیست مخلوط است و در نتیجه حاصل واکنش به بیودیزل خام و گلیسرین منجر می‌شود. در ادامه گلیسرین برای مصارف دیگر پالایش می‌شود و بیودیزل خام نیز پالایش می‌گردد و متانول یا اتانول اضافی آن از آن جدا می‌شود 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 گلیسرول 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، بسیار، سورفکتانت‌ها و روغن کاری 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 واکنش دهنده‌ها باشد به این واکنش، تبادل استری شدن ناهمگن می‌گویند.

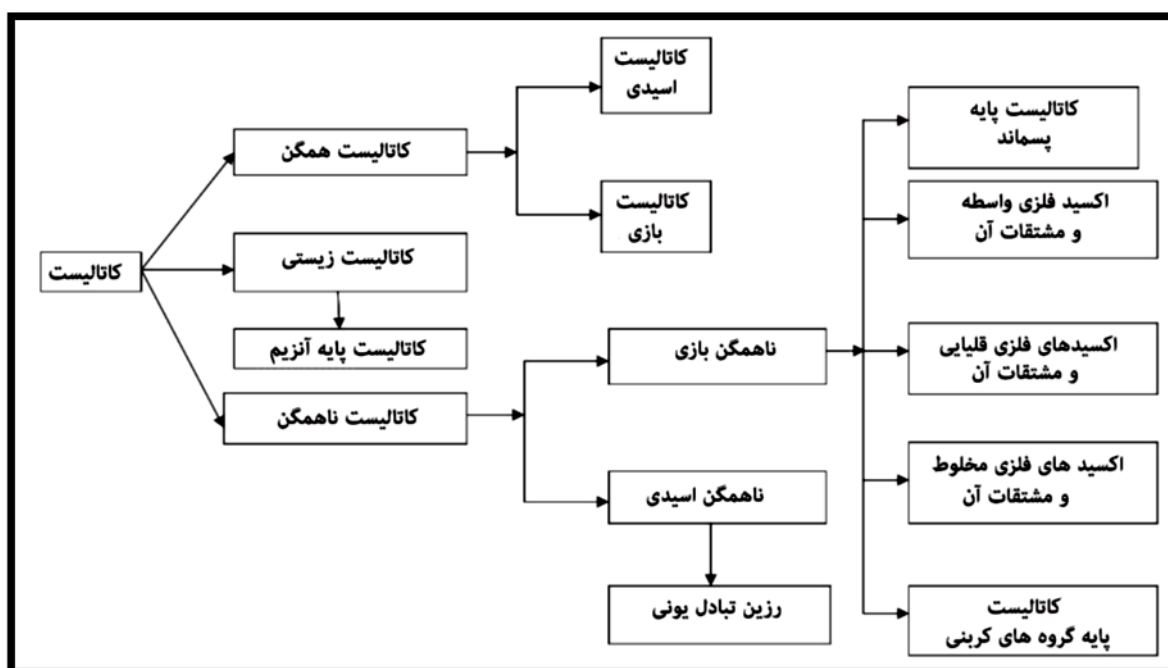
در طول فرایند تبادل استری شدن کاتالیستی همگن، گلیسرین تولیدی کیفیت پایینی داشته و نیاز به فرایند طولانی خالص‌سازی و تقطیر دارد. این مراحل باعث افزایش هزینه تولید محصولات نهایی یعنی بیودیزل و گلیسرین می‌شود [2]. همچنین چربی‌های با میزان اسید چرب بالا در شرایط بازی طی فرایند صابونی شدن، تولید صابون می‌کنند 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.

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

کاتالیست ناهمگن، تری گلیسرید را با سرعت کمتری نسبت به کاتالیست همگن به بیودیزل تبدیل می کند 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 حفره ها و کاهش مقاومت نفوذ
  - غلظت بالای مراکز فعال
  - پایداری بالای کاتالیستی در مقابل انحلال و مسمومیت
  - بهینه سازی میزان آب گریزی سطح برای افزایش جذب لایه ها و دفع ترکیبات قطبی که باعث غیرفعال شدن کاتالیست می شوند.
- طبقه بندی کاتالیست ها به صورت همگن، ناهمگن و بیوکاتالیست ها می باشد که در شکل ۶ به صورت شماتیک مشاهده می شود.



شکل ۶. طبقه بندی کاتالیست ها [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 سوخت ها می باشد. تحقیقات اخیر انجام شده بر روی ارزیابی چرخه زندگی بیودیزل نشان داده است که استفاده از آن به صورت ترکیب با گازوئیل اثر قابل توجهی در کاهش انتشار گازهای گلخانه ای دارد. تولید بیودیزل در طی فرایند تبادل استری شدن روغن های گیاهی، چربی های حیوانی و با استفاده از کاتالیست همگن بازی در سال های اخیر به صورت صنعتی و به عنوان افزودنی سوخت به شدت افزایش یافته است. FAME به خاطر استفاده به صورت مخلوط با گازوئیل های فسیلی و به دلیل عدم وجود آروماتیک ها، مقدار ناچیز سولفور موجود، خاصیت روان سازی و عدد ستان بالا، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. بیودیزل در نسبت های مختلفی می تواند با گازوئیل فسیلی مخلوط شده و امکان استفاده از آن به صورت مخلوط توسط سازندگان بزرگ اتومبیل به اثبات رسیده است.

### 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 گلیسرین 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 (بیج)<sup>۷</sup>
- حساسیت به اسیدهای چرب آزاد FFA<sup>۸</sup> و آب
- هزینه تولید بالا
- خوردگی و سرعت پایین در کاتالیست‌های همگن اسیدی

به دلیل مشکلات اشاره شده، روش‌های 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 از جمله مشکلات این فرایند می‌باشد [۷]. با توجه به بحث‌های مطرح شده بهترین گزینه، استفاده از کاتالیست‌های 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 بالا برده و باعث افزایش سرعت واکنش می‌شوند. استفاده از پایه، باعث افزایش سطح ویژه و فعال می‌گردد و از این رو روش دیگری به منظور افزایش سرعت انتقال جرم محسوب می‌شود.

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

<sup>۷</sup> batch

<sup>۸</sup> Free fatty acid

- 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 گلیسرین بسیار ساده‌تر انجام می‌پذیرد.

#### ۴. 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.

##### ۴.۱. 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<sup>۹</sup> به دست می‌آیند [2] ویژگی‌هایی که این کاتالیست را برای تولید بیودیزل منحصر به 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 کاواشیمایا و همکاران [11] صورت گرفت از CaO استاندارد خریداری شده استفاده گردید. بدین صورت که میزان مشخصی CaO به همراه ۳۰۹ 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  $60^{\circ}\text{C}$  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 گلیسرین بود. نتایج نشان داد که در حالت بهینه و در زمان حدود سه ساعت، واکنش به تبدیل ۹۰٪ رسید. با همه قابلیت‌های منحصر به 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.

<sup>9</sup> Coprecipitation

در میان اکسیدهای فلزی که در کنار CaO به عنوان کاتالیست مخلوط فلزی می‌تواند قرار بگیرد، اکسید سریم ( $\text{CeO}_2$ ) به عنوان پایه از خود عملکرد خوبی را برای تولید بیودیزل نشان می‌دهد. برای فائق آمدن بر مشکلات ناپایداری کاتالیست، یکی از روش‌ها سینترینگ<sup>۱۰</sup> است. سینترینگ در دمای بالا باعث کاهش مقدار لیچینگ<sup>۱۱</sup> 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  $\text{CaO-CeO}_2$  از طریق تشکیل ژل و روش هم‌رسوبی ساخته شد. در ادامه واکنش تبادل استری شدن در واکنشگاه ناپیوسته برای کاتالیست‌های مختلف ( $1\text{Ca}1\text{Ce}$ ،  $3\text{Ca}1\text{Ce}$ ،  $0\text{Ca}1\text{Ce}$ ،  $1\text{Ca}3\text{Ce}$ ) انجام شد. روغن نخل و متانول خوراک با نسبت مولی متانول به روغن ۲۰ و دمای عملیات  $85^\circ\text{C}$  و مقدار ۵٪ وزنی کاتالیست در واکنش شرکت کردند. نتایج نشان داد که  $0\text{Ca}1\text{Ce}$  از خود عملکرد ضعیفی را نشان می‌دهد که دلیل آن ضعیف بودن خاصیت بازی سریم اکسید می‌باشد.  $1\text{Ca}3\text{Ce}$  در مقایسه با  $0\text{Ca}1\text{Ce}$  بهبود عملکرد دارد که دلیل آن افزایش خاصیت بازی کاتالیست با افزایش سهم Ca است. با این حال میزان قابل توجهی لیچینگ، در  $1\text{Ca}0\text{Ce}$  و  $3\text{Ca}1\text{Ce}$  در محیط واکنش مشاهده شده است. این مسئله تأیید می‌کند که عملکرد خوب کاتالیستی  $3\text{Ca}1\text{Ce}$  و  $1\text{Ca}0\text{Ce}$  به طور عمده مربوط به بخش همگن واکنش است. از سوی دیگر، عملکرد کاتالیستی  $1\text{Ca}3\text{Ce}$ ،  $1\text{Ca}1\text{Ce}$  و  $0\text{Ca}1\text{Ce}$  به طور عمده به قسمت جامد کاتالیست نسبت داده می‌شود. از میان کاتالیست‌های  $\text{CeO-CaO}_2$ ،  $1\text{Ca}1\text{Ce}$  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  $500^\circ\text{C}$  تا  $650^\circ\text{C}$ ، خاصیت بازی  $1\text{Ca}1\text{Ce}$  به طور عمده افزایش می‌یابد و در دمای  $650^\circ\text{C}$  سانتی‌گراد به حداکثر خود می‌رسد. از آنجا که بعد خاصیت بازی کاتالیست با افزایش دما تا  $750^\circ\text{C}$  کاهش می‌یابد. در این بررسی در نهایت برای حالت بهینه دمای  $85^\circ\text{C}$  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  $\text{CaCO}_3$  به عنوان جز اصلی می‌باشد. همچنین دمای بالایی (بالای  $700^\circ\text{C}$ ) برای تبدیل  $\text{CaCO}_3$  به CaO مورد نیاز است که توسط نمودارهای  $\text{DTA}^{12}$  و  $\text{TG}^{13}$  تأیید می‌شود. از نقطه نظر زمان آماده‌سازی و مصرف انرژی، دمای  $800^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مناسب برای تولید CaO از پوسته‌ها تعیین گردید. بررسی‌ها نشان داد که تمام کاتالیست‌های ساخته شده شامل عناصر Sr، S، Si، Ca 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 مرتریکس 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 از جمله پایداری کم

<sup>10</sup> Sintering

<sup>11</sup> Leaching

<sup>12</sup> Differential thermal analysis

<sup>13</sup> Thermogravimetric analysis

CaO و بازده پایین تر از حد استاندارد برای بیودیزل را دارا می باشد؛ 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 استفاده های مجدد، کاهش فعالیت کمتر خواهد شد.

#### ۲.۴. 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 هم رسوبی از نمک نیترات فلزها تهیه شد. این کاتالیست در حالت بهینه با نسبت متانول به روغن ۱:۲۵ و در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  در زمان واکنش سه ساعت، بازده حدود ۸۳٪ را داشت. بر این اساس، می توان 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 هم رسوبی ساخته شده بود، استفاده گردید. در این آزمایش با رسوب دادن هم زمان نمک های نیترات لاتانیم و منیزیم با نسبت های مختلف و کلسینه آن در  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت چهار ساعت، به کاتالیست فعال مورد نظر رسیدند. این کاتالیست در شرایط بهینه دمای واکنش  $65^{\circ}\text{C}$  نسبت مولی الکل به روغن ۱:۵۴، 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 GC-FID، FTIR، EDX، XRD و SEM ارزیابی شد. شرایط بهینه زمان (۷۰ دقیقه)، دما (۵۸ درجه سانتیگراد)، نسبت مولی متانول: روغن ۱:۱۵ 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 سوخت های فسیلی نشان داد.

در مطالعه دیگری که توسط هو و همکاران [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 نسبت های مختلف Mg/Ca با روش هم رسوبی 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 جایگاه های بازی ضعیف و ساختار با تخلخل پایینی است که کمترین فعالیت را نشان می دهد. 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 سایت های بازی را بهبود بخشید و فعالیت کاتالیزورها را افزایش داد، در حالی که منیزیم ساپورت شده مانع از نفوذ واکنش دهنده ها به مکان های بازی شد. مقدار منیزیم دوپ شده به دلیل ماهیت حلالیت  $\text{CaCO}_3$  و  $\text{MgCO}_3$  بیشترین مقدار را نشان داد.  $\text{Mg}_3\text{Ca}$  بیشترین فعالیت را با بازده بیودیزل ۹۲/۲۸ درصد در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت نشان داد. CaO به آب و  $\text{CO}_2$  حساس است و در اثر واکنش با این مواد هیدروکسیدها و کربنات ها را تشکیل می دهد. نتایج نشان داد که MgO پشتیبانی شده با ساختار کم متخلخل به خوبی از سایت های اصلی در برابر آلودگی محافظت می کند. کلسینه در دمای بالا یک روش موثر برای حذف آلودگی ها است و دمای حذف به ترتیب  $\text{CaCO}_3 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{H}_2\text{O}$  افزایش می یابد.

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

پژوهش های فراوانی برای نشان دادن Li روی پایه های 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

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  $550^{\circ}\text{C}$ ، با نسبت مولی متانول به روغن ۱۲، دمای واکنش  $70^{\circ}\text{C}$  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 نشان دادن یون لیتیوم 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  $65^{\circ}\text{C}$  و زمان چهار ساعت بازده بالای ۹۴٪ حاصل گردید. با وجود فعالیت بالای این دسته از کاتالیست‌ها، عیب اساسی نشان دادن یون فلزات قلیایی از قبیل Li و K 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 [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 - طیف‌سنجی 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  $50^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۳ ساعت بود.

یک مطالعه جدید با استفاده از  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$  و  $\text{MgO-CaO}$  تلقیح شده به درون موردنیت طبیعی فعال<sup>۱۴</sup> (ANM) به عنوان  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O/ANM}$  و  $\text{MgO-CaO/ANM}$  برای تبادل استری روغن دانه کاپوک انجام شد [20]. خواص فیزیکوشیمیایی کاتالیزورهای سنتز شده با استفاده از XRD، XRF<sup>۱۵</sup>، SEM، AAS<sup>۱۶</sup>، 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  $\text{Na}_2\text{O:K}_2\text{O}$  و  $\text{MgO:CaO}$  به خوبی تنظیم شد تا بالاترین تولید بیودیزل را داشته باشد. کاتالیزور  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O/ANM}$  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 40%  $\text{MgO-CaO/ANM}$  (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.

#### ۴.۴. کاتالیست با پایه کلسیم - لاتنانیم و فلز فعال لیتیوم

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 لاتنانیم 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 آن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و مدت یک شبانه‌روز، رسوب حاصل در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در کوره به مدت سه ساعت کلسینه شد، تا پایه با ساختار نانو ساخته شود.

<sup>14</sup> Active Natural Mordenite

<sup>15</sup> X-ray fluorescence

<sup>16</sup> Atomic absorption spectrometry

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 سوپای 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 بالای 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<sup>17</sup>، XRD<sup>18</sup>، FTIR<sup>19</sup> و SEM<sup>20</sup>) آزمون‌های واکنش تحت شرایط عملیاتی مختلف (درصد وزنی کاتالیست، نسبت مولی متانول به روغن، دمای ۶۵ °C) انجام شد [۲۱]. میزان بازده عددی نمونه محصول تولید شده با دستگاه GC-MS<sup>21</sup> صورت گرفت که آزمون H NMR نیز نتایج GC-MS را تأیید 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 مولی ۱۵:۱، دمای ۶۵ درجه 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 تأیید 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 در پی 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. نتیجه گیری

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 روغن‌های دورریز به عنوان سوخت

<sup>17</sup> Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis

<sup>18</sup> X-ray diffraction

<sup>19</sup> Fourier Transform infrared spectroscopy

<sup>20</sup> Scanning electron microscopy

<sup>21</sup> Gas chromatography-mass spectrometry

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, ۱۹۹۶. ۱۸(۳): p. ۱۸۳-۱۶۵
- [2] Chouhan, A.P.S. and A.K. Sarma, *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, ۲۰۱۱. ۱۵(۹): p. ۴۳۹۹-۴۳۷۸
- [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. ۱۶(۵): p. ۲۸۴۹-۲۸۳۹
- [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. ۱۴(۱): p. ۲۱۶-۲۰۰
- [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. ۲۰۱۵, Academic Press: San Diego. p. ۳۴۵-۳۱۵*
- [6] Galadima, A. and O. Muraza, *Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review*. Energy, ۲۰۱۴. ۷۸(Supplement C): p. ۸۳-۷۲
- [7] Chang, C.-C. and S.-W. Wan, *China's Motor Fuels from Tung Oil*. Industrial & Engineering Chemistry, ۱۹۴۷. ۳۹(۱۲): p. ۱۵۴۸-۱۵۴۳
- [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. ۴۹(۵): p. ۱۲۵۷-۱۲۴۸
- [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)۹۲ p. ۱۹۸۶-۱۹۸۰
- [10] Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*<sup>۱</sup>. Bioresource Technology, ۱۹۹۹. ۷۰(۱): p. ۱۵-۱
- [11] Kawashima, A., K. Matsubara, and K. Honda, *Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production*. Bioresource Technology, ۲۰۰۹. ۱۰۰(۲): p. ۷۰۰-۶۹۶
- [12] Viriya-empikul, N., et al., *Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts*. Bioresource Technology, ۲۰۱۰. ۱۰۱(۱۰): p. ۳۷۶۷-۳۷۶۵
- [13] Lee, H.V., et al., *Transesterification of jatropha oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts*. Energy, ۲۰۱۳. ۴۹(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, ۲۰۱۴. ۶۲(Supplement C): p. ۲۳۳-۲۲۶
- [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.

- [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. ۷۴۸-۷۴۳
- [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, ۲۰۱۴. 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 (Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O; 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide for biodiesel synthesis*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, ۲۰۱۷. ۴۷(Supplement C): p. ۴۰۴-۳۹۹
- [22] Yan, S., et al., *Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum*. Applied Catalysis A: General, ۲۰۰۹. ۳۶۰(۲): p. ۱۷۰-۱۶۳
- [23] Thitsartarn, W. and S. Kawi, *An active and stable CaO-CeO<sub>2</sub> catalyst for transesterification of oil to biodiesel*. Green Chemistry, ۲۰۱۱. ۱۳(۱۲): p. ۳۴۳۰-۳۴۲۳